

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122811

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl. C07C 29/151

C07C 31/04

// C01B 3/38

(21)Application number : 11-306609

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

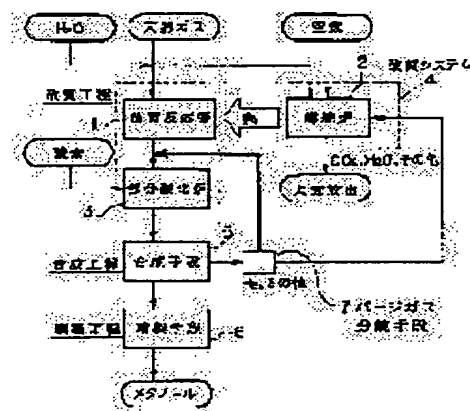
(72)Inventor : SEIKI YOSHIO
IMAI TETSUYA
OZORA HIROYUKI
NAGAI HIDEAKI
KOBAYASHI KAZUTO
SONOBE HIROYUKI

(54) APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING METHANOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus and a method for producing methanol by which a hydrogen-containing gas discharged from a synthetic step can effectively be recycled to carry out a reduction, etc., in a raw material required for the production of the methanol in the method for producing the methanol into which a partial oxidation method is introduced.

SOLUTION: This apparatus for producing the methanol comprises a purge gas branching means 7 for recycling and feeding a part of the purge gas from a synthesizing means 5 into a partial oxidizing furnace 3 in the apparatus for producing the methanol comprising a reforming means 4 for producing a synthesis gas consisting essentially of hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide from a hydrocarbon with a steam reforming furnace 1 and the partial oxidizing furnace 3, the synthesizing means 5 for carrying out an exothermic reaction of the synthesis gas on a methanol synthesizing catalyst and recovering crude methanol produced from the reactional gas in the liquid state and a purifying means 6 for distilling the recovered crude methanol and separating the crude methanol into wastewater containing low-boiling organic compounds and high-boiling organic compounds and the purified methanol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-122811

(P2001-122811A)

(43)公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード^{*}(参考)

C 0 7 C 29/151

C 0 7 C 29/151

4 G 0 4 0

31/04

31/04

4 H 0 0 6

// C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-306609

(22)出願日 平成11年10月28日(1999. 10. 28)

(71)出願人 000008208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 清水 義夫

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 今井 哲也

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外2名)

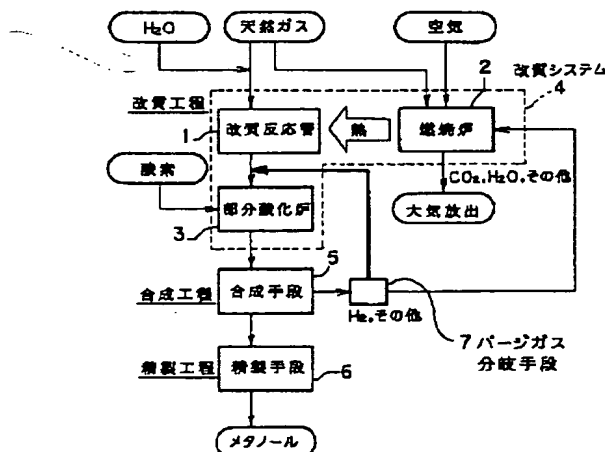
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタノール製造装置及び製造方法

(57)【要約】

【課題】 部分酸化法を導入したメタノール製造方法において、合成工程から排出された水素含有ガスを効果的にリサイクルしてメタノール製造に必要な原料の削減等が図れるメタノール製造装置及び製造方法を提供する。

【解決手段】 水蒸気改質炉1及び部分酸化炉3により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段4と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段5と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段6とを備えたメタノール製造装置において、前記合成手段5からのパージガスの一部を前記部分酸化炉3にリサイクル供給するパージガス分岐手段7を設けた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、水蒸気改質炉及び部分酸化炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、前記合成手段から排出された水素含有ガスを前記部分酸化炉に戻すリサイクルラインを設けたことを特徴とするメタノール製造装置。

【請求項2】 少なくとも、水蒸気改質炉及び部分酸化炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、前記合成工程から排出された水素含有ガスを前記部分酸化炉にリサイクル供給することを特徴とするメタノール製造方法。

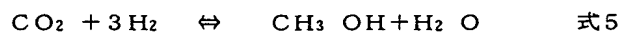
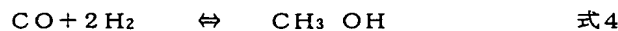
【請求項3】 前記部分酸化炉の導入により、増加する合成ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素濃度を、合成工程に適した濃度に調整するため、一酸化炭素及び二酸化炭素濃度に併せた、水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とする請求項2記載のメタノール製造方法。

【請求項4】 前記合成手段にメタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素を回収して供給することを特徴とする請求項2記載のメタノール製造方法。

【請求項5】 前記回収により増加した二酸化炭素の反応に必要な水素の量となる水素含有ガス量をリサイクル



【0004】 次に、前記合成ガスは合成工程に送られ、ここで、合成手段5としてのメタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メ



【0005】 そして、前記粗メタノールは精製工程に送られ、ここで、精製手段6としての蒸留塔で粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離し、メタノールが作られる。

【0006】 また、前記燃焼炉2で発生した CO_2 や H_2O とその他のガスはそのまま大気に放出されると共に、前記合成工程から排出された水素含有ガス（パー

供給することを特徴とする請求項4記載のメタノール製造方法。

【請求項6】 前記リサイクル供給しないその他の水素含有ガスを前記改質工程の燃焼炉で燃焼させてから大気に放出することを特徴とする請求項2、3、4又は5記載のメタノール製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタノール製造装置及び製造方法に係り、特に水蒸気改質反応と部分酸化反応を併用する合成ガス製造手段を用いてメタノールを製造する際に、合成工程で発生する水素含有ガスをリサイクルして合成ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素の濃度調整等を図ったメタノール製造装置及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、天然ガス等の炭化水素からメタノール（ CH_3OH ）を製造する際に、水蒸気改質反応及び部分酸化反応を併用する方法としては、例えば特公昭55-46961号、特開昭60-186401号等の合成ガス製造法を利用する事が知られている。そして、これら合成ガス製造法を利用したメタノール製造法はおおよそ図3に示す工程により行われるものである。

【0003】 図3によれば、先ず、改質工程で、改質反応管（水蒸気改質炉）1と燃焼炉2と部分酸化炉（ POX 炉）3を備えた改質システム（改質手段）4を用い、改質反応管1において天然ガス（ CH_4 ）を水蒸気（ H_2O ）と吸熱反応させて水素（ H_2 ）、一酸化炭素（ CO ）及び二酸化炭素（ CO_2 ）を主成分とする合成ガスを発生させた後、 POX 炉3において残存天然ガスを酸素（ O_2 ）と発熱反応させ、発生する熱により更に改質反応を行う。即ち、この改質工程では次の反応が行われるのである。

メタノール（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）を液状で回収する。即ち、この合成工程では次の反応が行われるのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 前述した改質工程では、次の二つの方法により合成ガスを製造する。

(1) 水蒸気改質法

燃焼式加熱炉内に触媒を充填した反応管を加熱し、炭化水素と水蒸気の混合ガスに、前述式1の改質反応を起こ

させる。

(2) 部分酸化法

炭化水素と水蒸気の混合ガスに酸素含有ガスを導入し、炭化水素の一部を燃焼して、その発生する熱により前述式2の改質反応を起こさせる。

【0008】ところが、前述したような部分酸化法を導入したメタノール製造装置では、部分酸化反応と同時に H_2 が燃焼されるため、改質ガス中の H_2 の濃度が低く、 CO 及び CO_2 の濃度が高くなる。

【0009】合成ガス中の CO 及び CO_2 の濃度が高くなると、合成工程において反応器内の温度上昇が起き易く、触媒活性の劣化が大きくなる危険がある。

【0010】そのため通常は、合成ガスと反応器出口ガスの気相成分である循環ガスを任意の循環比（循環ガス量／合成ガス量）で混合して CO 及び CO_2 の濃度を調整している。しかしながら、 CO 及び CO_2 の濃度が増加するにつれ、この循環比も大きくなるため、合成工程の反応器容積が増大するという問題点があった。

【0011】本発明は、上述した実情に鑑みてなされたもので、その目的は、部分酸化法を導入するメタノール製造装置において、合成工程から排出された H_2 含有ガスを効果的にリサイクルして、合成ガスの CO 、 CO_2 の濃度を調整するメタノール製造装置及び製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】斯かる目的を達成する本発明のメタノール製造装置は、少なくとも、水蒸気改質炉及び部分酸化炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、前記合成手段から排出された水素含有ガスを前記部分酸化炉に戻すリサイクルラインを設けたことを特徴とする。

【0013】また、本発明のメタノール製造方法は、少なくとも、水蒸気改質炉及び部分酸化炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、前記合成工程から排出された水素含有ガスを前記部分酸化炉にリサイクル供給することを特徴とする。

【0014】また、前記部分酸化炉の導入により、増加する合成ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素濃度を、合

成工程に適した濃度に調整するため、一酸化炭素及び二酸化炭素濃度に併せた、水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とする。

【0015】また、前記合成工程にメタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素を回収して供給することを特徴とする。

【0016】また、前記回収により増加した二酸化炭素の反応に必要な水素の量となる水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とする。

【0017】また、前記リサイクル供給しないその他の水素含有ガスを前記改質工程の燃焼炉で燃焼させてから大気に放出することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るメタノール製造装置及び製造方法を実施例により図面を用いて詳細に説明する。

【0019】〔第1実施例〕図1は本発明の第1実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

【0020】図1において、従来例を示す図3と異なるのは、合成手段5から排出された水素含有ガス（ページガス）を改質システム4の部分酸化炉（ POX 炉）3に戻すリサイクルラインとして、合成手段5と改質システム4の燃焼炉2を結ぶページライン中にページガス分岐手段7が設けられる点である。その他の構成は、図3と同様なので、図3と同一部材・部位には同一符号を付して詳しい説明は省略する。

【0021】このように構成されるため、まず、改質工程で、改質反応管1と燃焼炉2と部分酸化炉3を備えた改質システム4を用い、改質反応管1において天然ガス（ CH_4 ）を水蒸気（ H_2O ）と吸熱反応させて水素（ H_2 ）、一酸化炭素（ CO ）及び二酸化炭素（ CO_2 ）を主成分とする合成ガスを発生させた後、 POX 炉3において残存天然ガスを酸素（ O_2 ）と発熱反応させて部分酸化させる（前述した式1乃至式3参照）。

【0022】次に、前記合成ガスは合成工程に送られ、ここで、合成手段5としてのメタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノール（ $CH_3OH + H_2O$ ）を液状で回収する（前述した式4及び式5参照）。

【0023】この際、前記合成手段5から排出されたページガスの一部がページガス分岐手段7により前記 POX 炉3にリサイクル供給される。

【0024】そして、前記粗メタノールは精製工程に送られ、ここで、精製手段6としての蒸留塔で粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノール（ CH_3OH ）とに分離し、メタノールが作られる。

【0025】このように本実施例では、前記ページガスの一部が前記 POX 炉3にリサイクル供給されるので、

従来燃焼していた、 H_2 及び CH_4 (メタン) をメタノール製造用の原料とすることができ、メタノール製造に必要な天然ガス量が削減される。

【0026】ところで、前記リサイクル供給により、燃焼炉 2 で燃焼していた H_2 量が減少するため、燃焼用に供される天然ガス量を増加する必要がある。ところが、リサイクル供給による必要天然ガス量の減少と燃焼用に供されることによる必要天然ガス量の増加を比較すると、前者の方が効果が大きく、全体では必要天然ガス量が減少される。具体的には、従来法と本実施例について、メタノールを製造するために必要な天然ガス量を比較すると、従来法 100 に対して本実施例では 90~95% が見込まれる。

【0027】また、バージガスは CH_4 を含有するため、本実施例のように、バージガスの供給先を P O X 炉 3 前流とし、前述した式 2 に従って CH_4 を分解させ、濃縮を抑制する必要がある。即ち、バージガスの供給先は P O X 炉 3 前流が最適となるのである。

【0028】加えて、バージガスを P O X 炉 3 前流に供給することにより、〔従来の技術〕の項で述べた、合成ガスの CO 及び CO_2 濃度の増加を抑制することができる。

【0029】また、リサイクル供給しないその他のバージガスは前記燃焼炉 2 で燃料として使用するので、燃焼炉 2 の燃焼用天然ガスの低減が図れる。

【0030】〔第 2 実施例〕図 2 は本発明の第 2 実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

【0031】図 2 に示すように、この実施例は、第 1 実施例における燃焼炉 2 から排出される燃焼ガス中から CO_2 を回収する CO_2 回収手段 8 を設けて、該 CO_2 回収手段 8 で回収した CO_2 をメタノール製造に必要な原料として合成工程に供給するようにしたもので、その他の構成は第 1 実施例と同様である。

【0032】この実施例によれば、第 1 実施例と同様の作用・効果が得られることに加えて、メタノール製造に必要な原料をより削減できる(換言すれば、メタノールの製造量を増加させられる)と共に、メタノール製造プラントからの CO_2 の排出量が削減でき、プラントの商品価値を上げられるという利点がある。

【0033】尚、本発明は上記各実施例に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で各種変更が可能であることはいうまでもない。例えば、 CO_2 の回収を改質システム 4 に限らず、メタノール製造プラント内の蒸気発生用ボイラー等で発生した CO_2 を回収するようにしても良い。

【0034】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の請求項 1 に係るメタノール製造装置は、少なくとも、水蒸気改質炉及び部分酸化炉により炭化水素から水素、一酸

化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、前記合成手段から排出された水素含有ガスを前記部分酸化炉に戻すリサイクルラインを設けたことを特徴とするので、部分酸化炉導入時の合成工程における循環比増加を避けられると共に、メタノールを得るために必要な天然ガス量の削減が可能となる。

【0035】本発明の請求項 2 に係るメタノール製造方法は、少なくとも、水蒸気改質炉及び部分酸化炉により炭化水素から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する改質手段と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを発熱反応させ、反応ガスから生成した粗メタノールを液状で回収する合成手段と、回収された前記粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する精製手段とを備えたメタノール製造装置において、前記合成工程から排出された水素含有ガスを前記部分酸化炉にリサイクル供給することを特徴とするので、部分酸化炉導入時の合成工程における循環比増加を避けられると共に、メタノールを得るために必要な天然ガス量の削減が可能となる。

【0036】本発明の請求項 3 に係るメタノール製造方法は、前記部分酸化炉の導入により、増加する合成ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素濃度を、合成工程に適した濃度に調整するため、一酸化炭素及び二酸化炭素濃度に併せた、水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とするので、請求項 2 と同様の作用・効果に加えて、リサイクルライン及び合成手段における循環ガス動力の増大による機器の大型化やプラントの運転効率の悪化を回避することができる。

【0037】本発明の請求項 4 に係るメタノール製造方法は、前記合成工程にメタノール製造プラント内で発生した二酸化炭素を回収して供給することを特徴とするので、請求項 2 と同様の作用・効果に加えて、大気中に放出する二酸化炭素量の削減によりメタノール製造プラントの商品価値の向上が図れるという利点がある。

【0038】本発明の請求項 5 に係るメタノール製造方法は、前記回収により増加した二酸化炭素の反応に必要な水素の量となる水素含有ガス量をリサイクル供給することを特徴とするので、請求項 2 と同様の作用・効果に加えて、リサイクルライン及び合成手段における循環ガス動力の増大を最小限に抑えられるという利点がある。

【0039】本発明の請求項 6 に係るメタノール製造方法は、前記リサイクル供給しないその他の水素含有ガスを前記改質工程の燃焼炉で燃焼させてから大気に放出す

ることを特徴とするので、請求項2と同様の作用・効果に加えて、水素含有ガス中の水素及びメタンは燃料として使用でき、燃焼用の天然ガス量の低減が図れるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

【図2】本発明の第2実施例を示す、メタノール製造装置及び製造方法のブロック図である。

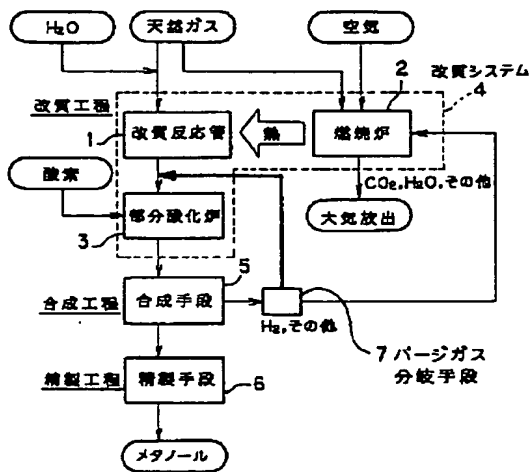
【図3】従来例のメタノール製造装置及び製造方法のブ 10

ロック図である。

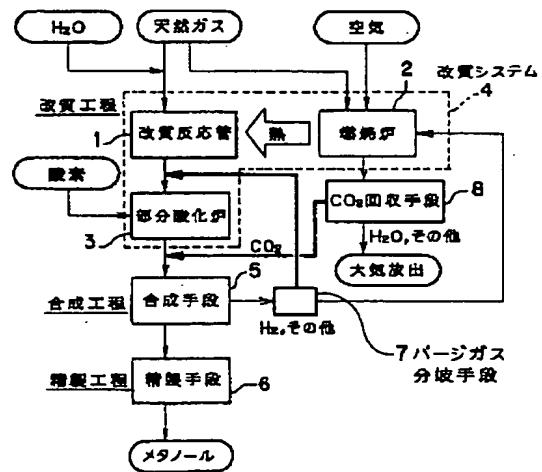
【符号の説明】

- 1 改質反応管（水蒸気改質炉）
- 2 燃焼炉
- 3 部分酸化炉
- 4 改質システム（改質手段）
- 5 合成手段
- 6 精製手段
- 7 パージガス分岐手段
- 8 CO₂ 回収手段

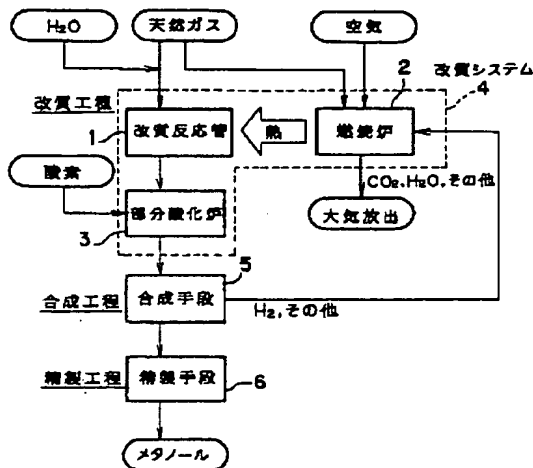
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 大空 弘幸
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内
(72)発明者 永井 英彰
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内

(72)発明者 小林 一登
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内
(72)発明者 園部 浩之
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA06 EB03 EB22 EB31
EB43
4H006 AA02 AA04 AC41 AD11 BD33
BD51 BD84 FE11